

jp2001342164/pn

L4 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 2001-342164 JAPIO
TITLE: METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDE
INVENTOR: UEDA AKIO; FUJITA YUICHI; KAWASAKI HIROTAKA
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI CHEMICALS CORP
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 2001342164	A	20011211	Heisei	C07C045-82

APPLICATION INFORMATION

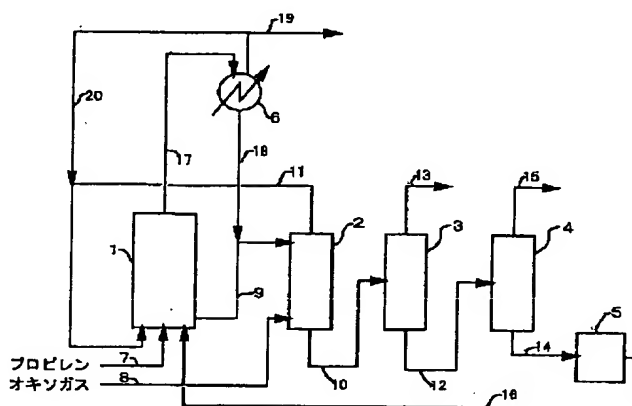
STN FORMAT:	JP 2001-64881	20010308
ORIGINAL:	JP2001064881	Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.:	JP 2000-94718	20000330
SOURCE:	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2001	
INT. PATENT CLASSIF.:		
MAIN:	C07C045-82	
SECONDARY:	C07C045-50; C07C047-02	
ADDITIONAL:	C07B061-00	

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the decomposition of a phosphite ligand in the hydroformylation process of an olefin by using a rhodium phosphite complex catalyst.

SOLUTION: A method for producing aldehyde is carried out as follows. In a continuous hydroformylation reaction comprising continuously reacting an olefinic unsaturated compound with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a rhodium phosphite complex catalyst and collecting at least one component from the reaction products, at least a part of the product of aldehyde and water are taken out from the region of a hydroformylation reaction zone as a mixed vapor stream, and at least a part of the taken out mixed vapor is supplied to a reaction region other than the region of the hydroformylation reaction zone in vapor as it is or in condensed liquid after cooling.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的に反応させ、反応生成物から、少なくとも 1 つの成分を連続的に分離する連続ヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、ヒドロホルミル化反応帯域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として、反応帯域以外の反応領域に供給することを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項 2】 連続ヒドロホルミル化反応プロセスが、ヒドロホルミル化反応器から抜き出した少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応液を、触媒分離工程に供給し、生成アルデヒドを分離した後、反応媒体として反応器に循環させる液循環ヒドロホルミル化反応プロセスであることを特徴とする請求項 1 記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項 3】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的にヒドロホルミル化反応させることにより得られる、少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応生成物を反応器より抜き出し、向流接触塔にて原料ガスと向流接触させて未反応オレフィンを回収した後、気液分離し、液相は触媒分離工程にて生成アルデヒドを分離回収した後、反応媒体として反応器に循環させる液循環ヒドロホルミル化プロセスであって、ヒドロホルミル化反応帯域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として反応帯域以外の反応領域に供給することを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項 4】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的にヒドロホルミル化反応させることにより得られる、少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応生成物を反応器より抜き出し、気液分離し、液相は触媒分離工程に供給して生成アルデヒドを分離した後反応媒体として反応器に循環し、分離した生成アルデヒドは向流接触塔にて原料ガスと向流接触させて未反応オレフィンを回収する液循環ヒドロホルミル化プロセスであって、ヒドロホルミル化反応帯域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として反応帯域以外の反応領域に供給することを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項 5】 反応帯域より抜き出された混合蒸気又はこれを冷却した凝縮液の供給先が、未反応オレフィン回収工程であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項 6】 反応帯域より抜き出された混合蒸気又は

これを冷却した凝縮液の供給先が、触媒分離工程であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項 7】 オレフィン系不飽和化合物がプロピレンであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下に、オレフィン系不飽和化合物をヒドロホルミル化反応させてアルデヒド類を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 第VIII族金属錯体触媒の存在下に、オレフィン系不飽和化合物を一酸化炭素及び水素でヒドロホルミル化することによりアルデヒド類を製造するプロセスは広範に工業化されている。このヒドロホルミル化反応における触媒としては、ロジウム等の第VIII族金属を 3 価のリンの化合物のような配位子で修飾した錯体触媒が用いられており、ヒドロホルミル化反応の活性や選択性を向上させるために、種々の配位子についての研究がなされている。例えば、特公昭45-10730号には、トリアリールホスフィンやトリアリールホスファイト等の 3 価リン配位子で修飾されたロジウム触媒が有効であることが開示されている。なかでも、ホスファイト配位子で修飾された触媒は、ヒドロホルミル化反応において高い活性と選択性を示すことが知られている。しかしながら、特開昭59-51229号に開示されているように、トリフェニルホスファイト等のホスファイト配位子では、ヒドロホルミル化反応系中で配位子が比較的速やかに分解し、それに伴い触媒活性が低下することが知られており、ホスファイト配位子を連続的に補給することが必要である。したがって、単に触媒の活性及び選択性を改良するためだけではなく、ホスファイト配位子の減損による触媒活性の低下を小さくするために、各種のホスファイト配位子が提案されている。

【0003】 例えば、橋頭部にリン原子を含有する環式ホスファイト配位子（特開昭59-51228号及び特開昭59-51230号）、ベンゼン環の特定部位に置換基を有するトリアリールホスファイト配位子（特開昭57-123134号）、ナフチル環の特定部位に置換基を有するトリアリールホスファイト配位子（特開平4-288033）、分子内にリン原子を含む環状構造を有するジオルガノホスファイト配位子（特表昭61-501268号）が提案されている。更に、ビスホスファイト配位子及びポリホスファイト配位子の例としては、ジオルガノホスファイト配位子（特開昭62-116535号及び特開昭62-116587号）、環状構造を有するビスホスファイト配位子（特開平4-290551号）を用いる方法、また、本出願人による環状構造を有しないビスホスファイト配位子及びポリホスファイト配位子（特開平5-

10

20

30

40

50

178779号)を用いる方法も知られている。このようにホスファイト配位子は、ヒドロホルミル化反応において高い活性及び優れた選択性を示すにもかかわらず、工業的に有利にアルデヒド類を製造するためには、前述したようなホスファイト配位子自体の安定性が問題であり、このようなホスファイト配位子の急速な分解は、単に触媒の活性や安定性に悪影響を与えるのみならず、新たなホスファイト配位子を連続的に追加しなければならないという問題があった。

【0 0 0 4】前記した特開昭59-51229号の他に、例えば 10 特表61-501268号には、トリフェニルホスファイトがロジウムの非存在下においても室温下でアルデヒドと速やかに反応することが記載されている。トリオルガノホスファイトを用いることの欠点は、ホスファイトがアルデヒドと反応する親和力が非常に高いことによるものと考えられ、その反応により得られる生成物は容易に加水分解して、対応するヒドロキシアルキルホスホン酸になることが示されている。また、ジオルガノホスファイトにおいても生成速度は遅いものの同様の酸副生物が生成することが示されている。このようなヒドロキシアルキル 20 ホスホン酸は、自己触媒プロセスにより生成し、特にホスファイト配位子とアルデヒド生成物との接触が長期にわたる連続的な触媒再循環プロセスにおいて生成しやすくなる。このヒドロキシアルキルホスホン酸は、通常の液体ヒドロホルミル化反応媒質に不溶性であるため、急速に蓄積されてゼラチン状副生物が沈殿し、連続的なヒドロホルミル化反応の循環管路を閉塞又は汚染する恐れがある。かかる沈殿物を任意の適当な方法、例えば重炭酸ナトリウム等の弱塩基による酸の抽出等の方法によって除去するためには、定期的にプロセスの運転を停止又は 30 休止することが必要であった。これらの現象は、従来工業的に用いられているトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子においてはみられない、ホスファイト系配位子独自の特徴と言える。

【0 0 0 5】これらの安定性の問題に対する解決方法として、例えば特開昭60-156636号には、ホスファイト配位子の分解によって生成する酸性物質を中和するために、3級アミンを添加する方法が開示されている。また前記特表昭61-501268号には、弱塩基性アニオン交換樹脂で処理することにより分解を最小限に抑える方法が開 40 示されている。更に、特公平5-48215号には、特定の極性官能基を有する有機重合体の存在下に蒸留を行うことにより、ロジウムのメタル化が抑制されることが開示されており、また、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を含有する生成物溶液からアルデヒド生成物を蒸留分離することは、150℃未満、好ましくは140℃未満の温度で実施するのがよいことが開示されている。特開平6-199729号にはエポキシドを添加することにより分解に対して安定化する方法が開示されている。特開平6-1997289号には所定のロジウム-ビスホスファイト複合触媒の触媒活 50

性増進用添加剤として添加水、弱酸性添加剤、或いは添加水及び弱酸性添加剤を用いる方法が開示されている。また、特開平8-165266には、アルデヒド生成物を含む反応生成液から分離操作によって一酸化炭素、水素、未反応オレフィン系不飽和化合物、アルデヒド生成物、溶媒、中沸点副生物及び高沸点副生物から選ばれる少なくとも1つの成分を分離するにあたり、分離操作における温度と滞留時間とから得られるパラメータがある規定範囲内で行われることによりホスファイト配位子の減損や副生物の生成を効果的に抑制する方法が開示されている。また、上記分離操作が水蒸気蒸留であり、その分離操作における水蒸気蒸留温度と滞留時間と水蒸気分率とから得られるパラメータがある規定範囲内で行われることにより、配位子の分解が抑制されることが開示されている。このように、従来技術においては何らかの添加物質や後処理方法を必要としたり、分離工程における操作条件を規定したりするものがあるが、本質的にホスファイト配位子の分解を抑制するプロセスを提供するものではなかった。

【0 0 0 6】一部のビスホスファイト配位子触媒については上記特開平6-1997289号において水の添加により触媒活性増進の効果のあることが示されているが、一般的には特表61-501268号に示されるトリフェニルホスファイトのように、水の存在により配位子の分解生成物の更なる分解が進行することが知られている。しかしながら、一般的にヒドロホルミル化反応帯域には、多少なりとも水分が存在する。これは、反応帯域においてヒドロホルミル化反応の副反応として縮合脱水反応が起こって水が副生するほか、原料である水素及び一酸化炭素の混合ガス（これを、オキシガスと呼ぶ）と共に同伴されてヒドロホルミル化反応帯域に持ち込まれる水分も無視できない。オキシガス中の同伴水分濃度は、オキシガス製造プロセスの種類や操作条件により異なる。例えば、メタンやナフサを二酸化炭素、水蒸気等と共に、約800℃の高温で水蒸気改質反応及び水性ガス反応させて、あるいは部分酸化反応させて、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気等からなる分解ガスを得、次にこの分解ガスを吸収塔に導きアルカノールアミンや熱炭酸カリウム水溶液により二酸化炭素の吸収除去（これを脱炭酸工程と呼ぶ）を行うことにより精製されたオキシガスを得る場合には、得られる精製オキシガスは脱炭酸工程における吸収塔操作圧力、温度条件下での飽和水蒸気を含むので、後工程で圧縮・冷却凝縮にて水分を大部分除去したとしても、通常0.2~0.7vol%の水分を水蒸気として含有し、この水分が、ヒドロホルミル化反応帯域に持ち込まれる。また、触媒の分離・回収工程で水洗等の水との接触処理を行った触媒液を循環使用する際には、触媒液中には少なくとも飽和溶解度程度の水が溶解しており、これを反応帯域へ直接供給すれば反応帯域へ水分が持ち込まれることになる。従って、ロジウム-ホスファイト

系錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応においては、反応帯域内の水分によりホスファイト配位子の分解が進行し、触媒の活性を低下させる原因となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明に係る事情に鑑みなされたものであって、その目的は、一般的なロジウム-ホスファイト系錯体を触媒とする連続ヒドロホルミル化プロセスにおいて、反応帯域内でのホスファイト配位子の分解を抑制するプロセスを提供することにより、特にホスファイト配位子の分解の原因となるヒドロホルミル化反応帯域内の水分を低減させることにより、効率よくアルデヒドを製造する方法を提供するものである。

【0008】

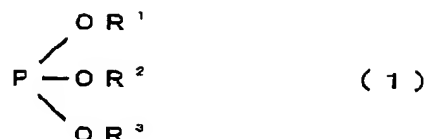
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題につき鋭意検討を重ねた結果、連続ヒドロホルミル化プロセスにおいて、通常反応帯域に戻している反応帯域のペントガスコンデンサーの凝縮物中にアルデヒドと共に水が留出していることに着目し、これを反応帯域に戻さず、反応領域内の反応帯域以外の工程に供給して処理することにより反応帯域内の水分濃度を低下させることができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的に反応させ、反応生成物から、少なくとも1つの成分を連続的に分離する連続ヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、ヒドロホルミル化反応帯域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として、反応帯域以外の反応領域に供給することを特徴とするアルデヒド類の製造方法に存する。なお、本明細書において、反応帯域とは反応器及び反応器に付随した気液分離器などの反応器周辺機器を含む帯域であり、また、反応領域とは反応器から気液分離、触媒分離までを含む触媒液の循環している全ての領域である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明のヒドロホルミル化反応に適用されるオレフィン系不飽和化合物としては、直鎖状、分岐鎖状を問わず、常用の任意の α -オレフィン又は内部オレフィンが好ましく、具体的にはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1などの α -オレフィンが挙げられ、特に好ましくはプロピレンである。本発明のヒドロホルミル化反応は、3価のホスファイト化合物を配位子として含むロジウム錯体触媒を用いる。3価のホスファイト化合物としては、単座配位子又は多座配位子としての能力を有し、水の存在により分解されやすい、常用の任意のものをを用いることができる。例えば下記の式(1)～(10)で示されるものをを用いることができる。

【0010】

【化1】

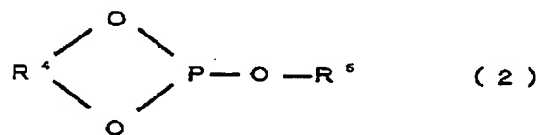


【0011】(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、置換されていてもよい1価の炭化水素基を示す。)

置換されていてもよい1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。(1)式で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、 n -ブチルジエチルホスファイト、トリ- n -ブチルホスファイト、トリ- n -プロピルホスファイト、トリ- n -オクチルホスファイト、トリ- n -ドデシルホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリナフチルホスファイト等のトリアリールホスファイト；ジメチルフェニルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト等のアルキルアリールホスファイトなどが挙げられる。また、例えば、特開平6-122642号公報に記載のビス(3, 6, 8-トリ- t -ブチル-2-ナフチル)フェニルホスファイト、ビス(3, 6, 8-トリ- t -ブチル-2-ナフチル)(4-ビフェニル)ホスファイトなどを用いてもよい。これらの中で最も好ましいものはトリフェニルホスファイトである。

【0012】

【化2】



【0013】(式中、 R^4 は置換されていてもよい2価の炭化水素基を示し、 R^5 は置換されていてもよい1価の炭化水素基を示す。)

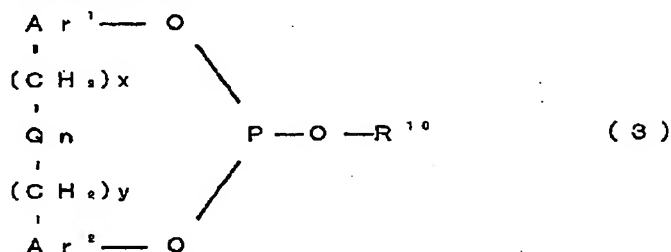
R^4 で示される置換されていてもよい2価の炭化水素基としては、炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでもよいアルキレン基；炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでもよいシクロアルキレン基；フェニレン、ナフチレン等の2価の芳香族基；2価の芳香環が直接、又は中間にアルキレン基、酸素、窒素、硫黄等の原子を介して、結合した2価の芳香族基；2価の芳香族基とアルキレン基とが直接、又は中間に酸素、窒素、硫黄等の原子を介して、結合したものなどが挙げられる。 R^5 で示される置換されていてもよい1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。式(2)で表される化

合物としては、例えば、ネオペンチル（2，4，6-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、エチレン（2，4，6-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト等の米国特許第3415906号公報記載の化合物等が挙げられる。ま *

*た、式（3）：

【0014】

【化3】

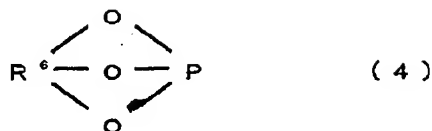


【0015】（式中、 R^{10} は式（2）における R^6 と同義であり、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアリーレン基を示し、 x 及び y は、それぞれ独立して、0又は1を示し、 Q は $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{13}-$ 、 $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}$ 及び $-\text{CO}-$ よりなる群から選ばれる架橋基であり、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、トリル基又はアニシル基を示し、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 n は0又は1を示す。）で表される化合物、より具体的には、1，1'-ビフェニル-2，2'-ジイル（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト等の米国特許第4599206号公報記載の化合物及び3，3'-ジ-*t*-ブチル-5，5'-ジメトキシ-1，1'-ビフェニル-2，2'-ジイル（2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル）ホスファイト等の米国特許第4717775号公報記載の化合物

も挙げられる。

【0016】

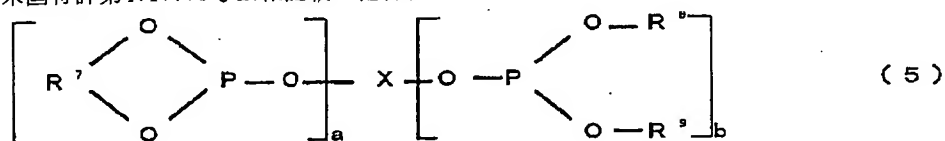
【化4】



20 【0017】（式中、 R^6 は環状又は非環状の置換されていてもよい3価の炭化水素基を示す。）式（4）で表される化合物としては、例えば、4-エチル-2，6，7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ-[2，2，2]-オクタン等の米国特許第4567306号公報記載の化合物等が挙げられる。

【0018】

【化5】



【0019】（式中、 R^7 は式（2）における R^6 と同義であり、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して置換されていてもよい炭化水素基を示し、 a 及び b はそれぞれ0～6の整数を示し、 a と b の和は2～6であり、 X は $(a+b)$ 価の炭化水素基を示す。）

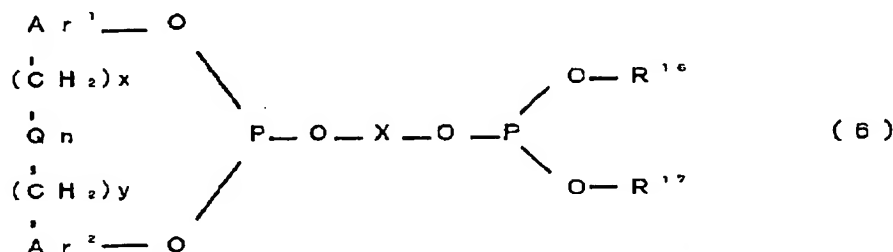
式（5）で表される化合物のうち好ましいものとして、例えば、6，6'-[[3，3'，5，5'-テトラ

※キス（1，1'-ジメチルエチル）-[[1，1'-ビフェニル]-2，2'-ジイル]ビス（オキシ）]ビスベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサホスフェニン等の特開平2-231497号公報記載の化合物、あるいは、式

（6）：

【0020】

【化6】



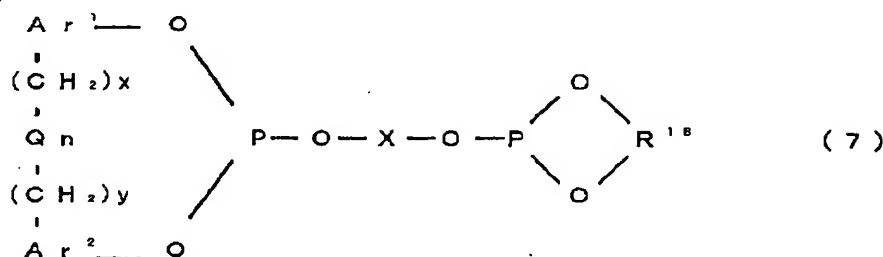
【0021】（式中、 X はアルキレン、アリーレン及び $-\text{Ar}^1-(\text{CH}_2)_x-\text{Q}-\text{n}-(\text{CH}_2)_y-\text{Ar}^2-$ よりなる群から選ばれた2価の基を示し、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞ

れ独立して、置換されていてもよい炭化水素基を示す。 Ar^1 、 Ar^2 、 Q 、 x 、 y 、 n は式（3）と同義である。）で表される化合物が挙げられ、特開昭62-116535

号公報記載の化合物及び特開昭62-116587号公報記載の化合物を包含する。

*【0022】

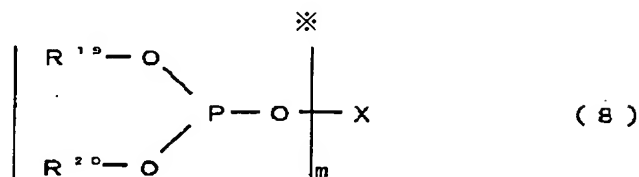
*【化7】



【0023】(式中、X、Ar¹、Ar²、Q、x、y、nは式(6)と同義であり、R¹⁸は式(2)におけるR⁴と同義である。)

10※【0024】

【化8】

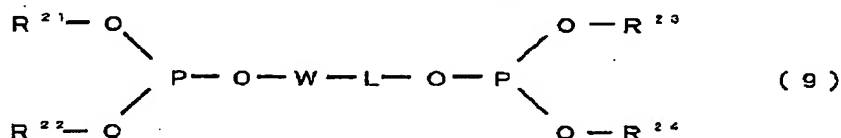


【0025】(式中、R¹⁹及びR²⁰はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基を示し、かつ少なくとも一方の芳香族炭化水素基は、酸素原子が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に炭化水素基を有しており、mは2~4の整数を示し、各-O-P(OR¹⁹)(OR²⁰)基は互いに異なってもよく、Xは置換されていてもよいm個の炭化水素基を示す。)

★式(8)で表される化合物の中で、例えば、特開平5-178779号公報、2, 2'-ビス(ジー1-ナフチルホスファイト)-3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル等の特開平10-45776号公報に記載のものが好ましい。

【0026】

★【化9】



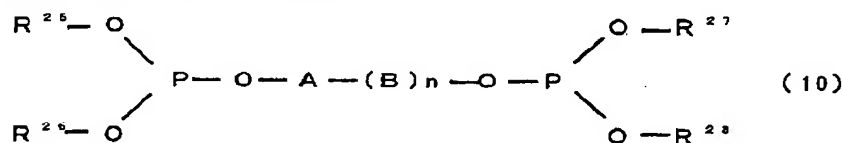
【0027】(式中、R²¹~R²⁴は、置換されていてもよい炭化水素基を示し、これらは互いに独立したものであっても、R²¹とR²²、R²³とR²⁴が互いに結合して環を形成していてもよく、Wは置換基を有していてもよい2個の芳香族炭化水素基を示し、Lは置換基を有していてもよい飽和又は不飽和の2個の脂肪族炭化水素基を示す。)

30☆す。)

式(9)で表される化合物としては、例えば、特開平8-259578号公報に記載のものが用いられる。

【0028】

【化10】



【0029】(式中、R²⁵~R²⁸は、置換されていてもよい1個の炭化水素基を示し、R²⁵とR²⁶、R²⁷とR²⁸は互いに結合して環を形成していてもよく、A及びBはそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2個の芳香族炭化水素基を示し、nは0又は1の整数を示す。)

【0030】これらのホスファイトと組み合わせて使用されるロジウム-ホスファイト系錯体触媒のロジウム源としては、ロジウムアセチルアセトナート、[Rh(COD)(OAc)]₂等のロジウム錯体、酢酸ロジウム等の有機酸塩、硝酸ロジウム等の無機酸塩、酸化ロジウム等

の酸化物等が用いられる(CODはシクロオクタジエンを、Acはアセチル基をそれぞれ表す)。ロジウム源は直接ヒドロホルミル化反応領域に供給してもよいが、反応領域外で一酸化炭素、水素及びホスファイト化合物と共に、溶媒中で高い温度・圧力の条件下で反応させて、あらかじめロジウム錯体触媒を調製しておくこともできる。触媒調製の際に使用する溶媒は、通常後述する反応溶媒の中から選ばれるが、必ずしも反応溶媒と同一の溶媒でなくてもよい。調製条件は通常、圧力が常圧~100kg/cm²G、温度が常温~150℃で行われる。

ホスファイトは過剰量用いても良く、ヒドロホルミル化プロセス中に遊離ホスファイト配位子として存在していてもよい。ホスファイトの使用量は例えば反応媒体中に存在するロジウム1モルあたり少なくとも1モル以上であり、100モルまで或いはそれより多くすることもできる。一般に反応媒体中に存在するロジウムに結合（錯形成）したホスファイトの量と遊離（非錯形成）のホスファイトの量との和は、ロジウム1モル当たり約4～約500モルあれば大部分の用途に適する。また、反応媒体中に所定量の遊離配位子を維持するために、任意の態

10 様で反応媒体中に補給用ホスファイト配位子を供給してもよい。また、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒のホスファイト配位子と遊離ホスファイト配位子とは通常同じ種類の配位子を用いるが、必要によりそれぞれ別のホスファイト配位子を使用してもよく、また、2種以上の異なるホスファイト配位子の混合物を使用することもできる。

【0031】本発明のヒドロホルミル化プロセスにおいて、反応媒体中に存在するロジウム-ホスファイト系錯体触媒の量は、使用すべき所定のロジウム濃度をもた

20 すのに必要な最低量あればよく、少なくとも触媒量のロジウムに関する基準を満たす量であればよい。ヒドロホルミル化反応媒体中のロジウム濃度は、一般に金属ロジウムとして計算して、1～1000ppmの範囲で十分であり、10～500ppmを用いることが好ましく、25～350ppmがより好ましい。本発明のヒドロホルミル化反応では、反応溶媒の使用は必須ではないが、トルエン、キシレン等の各種有機溶剤を用いても良く、或いは原料オレフィン自体を用いてもよく、2種以上の混合物を用いることもできる。一般に、アルデヒド生成物及び／又は反応系中で形成される高沸点のアルデヒド液状縮合副生物を用いることが好ましい。例えば、連続プロセスの開始時には任意の一次溶剤を用いた場合でも、連続プロセスという性質上、通常最終的には、反応溶媒はアルデヒド生成物と高沸点のアルデヒド液状縮合副生物とからなる。所望により、このアルデヒド縮合副生物は予備形成させてもよい。溶媒の使用量は本発明にとって重要な問題ではなく、所定プロセスに望まれる特定のロジウム濃度を維持し、かつ反応媒体としての役割を果たすのに十分な量であればよい。一般に、溶剤量

40 は、反応媒体の総重量に対し約5重量%～約95重量%が用いられる。

【0032】本発明のヒドロホルミル化反応プロセスは、オレフィン系不飽和化合物と水素及び一酸化炭素を連続的に反応させ、反応生成物から少なくとも一つの成分を連続的に分離する連続プロセスであれば、特に限定されるものではない。ヒドロホルミル化反応条件としては、水素、一酸化炭素及びオレフィン系不飽和化合物の総気体圧力が500kg/cm²G未満でヒドロホルミル化プロセスを作動させることが好ましく、200kg

／cm²G未満がより好ましい。最低限の総気体圧力は、反応の初期速度を達成するのに必要な反応体量により限定される。更に、本発明のヒドロホルミル化反応における一酸化炭素分圧は、好ましくは0.1～100kg/cm²、より好ましくは1～7kg/cm²であり、また水素分圧は好ましくは0.1～100kg/cm²、より好ましくは1～8kg/cm²である。一般に、水素と一酸化炭素ガスのモル比（H₂:CO）は1:10～100:1であり、より好ましくは1:10～10:1である。また、反応は通常、常温～150℃の温度で実施でき、反応温度50℃～120℃の範囲内

50 が多くのオレフィン出発原料に対して好ましい。120℃を大幅に上回る反応温度では、実質的な利益は観察されず、また、特表昭61-501268に開示されているように、触媒活性の減退が見込まれるために一般に好ましくない。

【0033】ヒドロホルミル化反応生成液中には、目的とするアルデヒド生成物の他に、未反応原料、溶媒、中沸点或いは高沸点の副生物等が存在する。これらの成分を分離する方法も種々の方法が知られている。例えば、反応生成液から、先ずガストリッピングにより、生成アルデヒドを含む成分を分離し、更にこれを精製してアルデヒドを得る。一方、触媒液の一部を抜き出し、抜き出した触媒液から、軽沸成分、高沸成分を順次分離した後、要すれば触媒を追加もしくは再活性化した後、反応器に循環する方法を採用することも出来る。好ましくは、液循環式連続プロセスである。液循環式連続プロセスは、種々の実施態様があり、特に限定されるものではないが、通常、少なくとも反応工程に続く、触媒分離工程から構成される。好ましくは、少なくとも反応工程に続く、触媒分離工程及び未反応オレフィン回収工程から構成される。触媒分離工程と未反応オレフィン回収工程はこの順序で設置されていても良く、或いは逆の順序で設置されていてもよい。触媒分離工程は、生成アルデヒドと触媒含有液を分離する工程で、分離手段として、蒸留、蒸発、ガストリッピング、ガス吸収、抽出等任意の操作及び装置を選ぶことができるが、好ましくは蒸留塔により、塔頂よりアルデヒド成分を留出させ、触媒含有液を塔底より流出させる。また未反応オレフィン回収工程も任意の手段と装置を採用し得るが、好ましくは向流接触塔等が用いられる。各装置間には適宜気液分離器等が設けられる。また、触媒分離工程及び未反応原料回収工程の他に、触媒再生工程、精留塔等の精製工程等を有していてもよい。

【0034】液循環式連続プロセスによるヒドロホルミル化反応は、通常、連続式の反応器に、原料である水素、一酸化炭素及びオレフィン系不飽和炭化水素を連続的に供給し、上記ヒドロホルミル化反応条件下にて実施される。反応器の種類としては、例えば、攪拌槽型、気泡塔型、管型又はガストリッピング型等が挙げられ

る。未反応オレフィン、生成アルデヒド、水を含む反応生成物の少なくとも一部は未反応ガス等との混合蒸気流として反応帯域より抜き出され、コンデンサー等により冷却され、未反応オレフィン、生成アルデヒドとともに水の一部分が凝縮させられる。通常は該凝縮液の少なくとも一部を直接反応帯域に戻し、オレフィンの転化率の向上を図る。しかして、本発明方法は、上記混合蒸気流または凝縮液を直接反応帯域に戻さず、反応帯域外の反応領域に供給することにより、反応帯域内の水濃度を低減させ、反応帯域でのホスファイト配位子の分解を抑制する。ここで言う反応帯域とは反応器及び反応器に付随した気液分離器などの反応器周辺機器を指している。また、ここで言う反応領域とはロジウム-ホスファイト錯体触媒を含有する触媒液が存在する範囲を言い、反応器、気液分離器、触媒分離工程等を包含する。従って、反応器ベントガス及び反応器に付随した気液分離器の気相等からアルデヒド生成物と共に水が抜き出され、これを反応帯域以外の反応領域内の工程に供給することにより、反応帯域内の水分濃度を低減させる。一方、触媒及び生成アルデヒドの大部分を含む反応生成物は、液状混合物として反応帯域より抜き出され、触媒分離工程でアルデヒドと、触媒含有液とに分離され、触媒含有液は、必要あれば、触媒再生工程で触媒回収、再活性化された後、反応帯域に循環される。触媒を分離したアルデヒドは、未反応オレフィン回収工程で未反応原料を分離回収した後、要すれば、更に精留等により精製され製品化される。或いは、反応帯域から抜き出された触媒及び生成アルデヒドの大部分を含む反応生成物から先ず、未反応オレフィンを分離回収し、その後、触媒分離工程で触媒含有液とアルデヒドを分離してもよい。この場合、未反応オレフィン分離工程も反応領域に含まれる。

【0035】本発明方法においては、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出されたアルデヒド生成物及び水を含む混合蒸気流は、蒸気のまま或いは凝縮液として、反応帯域以外の任意の反応領域内の工程に供給され、引き続き工程で水を系外に排出する。例えば、順次、反応器、未反応オレフィン回収工程、触媒分離工程を含むプロセスでは、反応帯域から抜き出した混合蒸気流或いはその凝縮液を、触媒分離工程に供給し、触媒分離の際に、アルデヒドと共に水を留出させ、系外に排除することが出来る。或いは混合蒸気流或いはその凝縮液は、未反応オレフィン回収工程に供給することも出来る。本発明方法の具体的な実施態様の1つを、図1を用いて、また、他の1例を図2を用いて説明する。図1、2において、(1)は反応器、(2)は未反応オレフィン回収のための向流接触塔、(3)は気液分離器、(4)は触媒分離塔、(5)は触媒回収装置を示す。

【0036】図1の例においては、管路(7)より反応器(1)にオレフィンを連続的に供給し、管路(16)より触媒液を反応器(1)に循環供給する。また、オキシガスは管

路(8)より向流接触塔(2)に連続的に供給して未反応のオレフィンを回収した後、管路(11)より反応器(1)に供給し、ヒドロホルミル化反応が実施される。生成アルデヒド、触媒、水、溶媒等を含有する反応生成液は管路(9)より向流接触塔(2)に導入され、オキシガスと向流接触させる。未反応のオレフィンを分離した後の向流接触塔塔底液は気液分離器(3)に供給され、オキシガス等を分離した後、触媒分離塔(4)へ導入され、塔頂より水及びアルデヒドを留出分離し、更に精留塔等を経てアルデヒドを回収する。一方、管路(14)より触媒及び溶媒含有液を抜き出し、要すれば、触媒回収工程(5)を経た後、反応器(1)へ循環される。本発明方法は、係るプロセスに於いて、反応器(1)からアルデヒド生成物及び水並びに未反応オレフィン等からなる混合蒸気流を管路(17)より抜き出し、これをコンデンサー(6)により冷却して凝縮液の一部又は全部を管路(18)より向流接触塔(2)へ導入する。或いはコンデンサー(6)により冷却された凝縮液の一部又は全部は管路(18)より触媒分離塔(4)へ導入してもよい。

【0037】図2の例においては、反応器(1)より管路(9)により抜き出された反応生成液は、先ず気液分離器(3)へ導入され、ガス成分を分離し、液相は触媒分離塔(4)へ導入され、塔頂より生成アルデヒドを留出させ、向流接触塔(2)へ導入し、オキシガスと向流接触させて未反応オレフィンを分離し、アルデヒドを回収する。触媒分離塔(4)の塔底から得られる触媒及び溶媒含有液は、要すれば、触媒回収工程(5)を経た後、反応器(1)へ循環される。本発明方法は、係るプロセスに於いて、反応器(1)からアルデヒド生成物及び水並びに未反応オレフィン等からなる混合蒸気流を管路(17)より抜き出し、これをコンデンサー(6)により冷却して凝縮液の一部又は全部を管路(18)より触媒分離塔(4)へ供給する。また、気液分離器(3)から分離されたガスもコンデンサー(6')により冷却して凝縮液の一部又は全部を触媒分離塔へ供給することもできる。これにより、反応帯域内の水分を積極的に除去し、反応帯域内の水濃度を低減させることができる。

【0038】

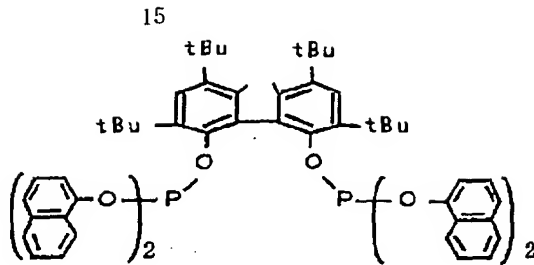
【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

図1の装置を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った。反応はロジウム-ビスホスファイト系錯体触媒の存在下(Rh濃度 500mg/l、P/Rh mol比=8)で行った。ビスホスファイトとして下記化合物(1)を用いた。

【0039】

【化11】



【0040】(上式中、tBuは t -ブチル基、 $-$ はメチル基を表す)。管路(7)より反応器(1)にプロピレンを連続的に供給し、管路(16)より触媒液を7620kg/Hrで循環供給した。また、0.4wt%の水分を含むオキシガス($H_2/CO=1.0$)を管路(8)より向流接触塔(2)に連続的に供給して未反応のプロピレンを回収した後、管路(11)より反応器(1)に供給した。反応器は90℃、全圧10kg/cm²に維持され、反応器の圧力が10kg/cm²に保たれるようにプロピレン及びオキシガスの供給量を調整したところ、プロピレンのフィード量は1200kg/h、オキシガスのフィード量は900kg/hであった。未反応オレフィン、未反応ガス、アルデヒド生成物及び水の一部は反応器気相より管路(17)によって混合蒸気流として抜き出され、コンデンサー(6)で40℃に冷却され、凝縮液は1647kg/hで管路(18)より向流接触塔(2)に供給された。コンデンサー気相からのベントガスの一部は管路(19)よりパージされ、残りは管路(20)より5000kg/hで反応器(1)に再循環された。反応生成液は、管路(9)より向流接触塔(2)へ導かれ、オキシガスとの緊密接触により未反応オレフィンがガストリップングされた後、気液分離器(3)へ導入され減圧された。気液分離後の反応液は触媒分離塔(4)に導かれ、塔頂より生成アルデヒドを留出させ、塔底からの触媒液は管路(14)より水洗工程を含む触媒回収工程(5)を経た後、管路(16)より反応器(1)へ再循環された。触媒回収工程(5)出口での触媒液中の水分濃度は1.6wt%であった。この時、反

器中の水分濃度は1.0wt%であった。

【0041】比較例1

- 10 実施例1と同じ装置を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った。コンデンサー(6)の凝縮液を向流接触塔(2)へ供給せずに、反応器(1)に戻すこと以外は実施例1と同じ操作条件で、反応条件等も同一であった。この時、反応器中の水分濃度は1.5wt%であった。

【0042】

- 20 【発明の効果】本発明方法でヒドロホルミル化反応を行うことにより、反応器内の水分濃度を30%以上低減することができ、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応における配位子の分解を抑制して、効率的に反応を行うことができる。

【0043】

【図面の簡単な説明】

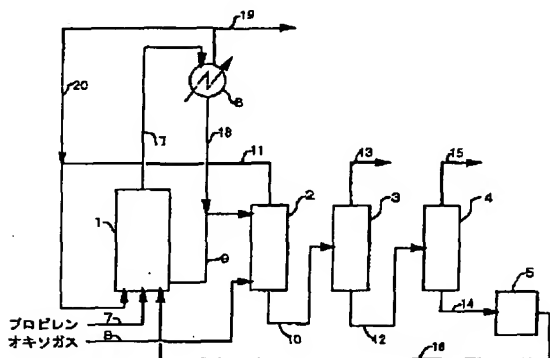
【図1】本発明方法の一実施態様を示すプロセスフローシート。

【図2】本発明方法の他の一実施態様を示すプロセスフローシート。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 向流接触塔
- 3 気液分離器
- 4 触媒分離塔
- 5 触媒回収工程
- 6 コンデンサー

【図1】



【図2】

